

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-221476

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月6日

C 09 J 3/16
C 08 G 63/087102-4J
6537-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 接着用組成物

⑯ 特 願 昭59-76702

⑰ 出 願 昭59(1984)4月18日

⑱ 発 明 者 浅 見 正 廣 姫路市余部区上余部500

⑲ 発 明 者 松 本 義 孝 姫路市大津区天神町2丁目5

⑳ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 堺市鉄砲町1番地
会社

明 細 書

1. 発明の名称

接着用組成物

2. 特許請求の範囲

セルロース誘導体の存在下で、環状エステルを開環反応させて得られるグラフト重合体を含有することを特徴とする接着用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はセルロース誘導体に環状エステルからなるグラフト鎖を結合してなるグラフト重合体を含むことを特徴とし、紙、セロハン、アルミ箔、プラスチックフィルム等の各種基材上に塗工することにより、耐熱性の優れたプレコート層を与える接着用組成物に関するものである。

紙、セロハン、アルミ箔、プラスチックフィルム等の各種基材上に、様々な性能を有するコーティング剤を塗工した塗工品は、生産量の増大や用途の多様化に伴う高性能化の要求が高まり、プレコート層の上に塗工されるオーバコー

トの塗工ライン作業の迅速化のため、乾燥温度を上昇させる必要が生じ、従来広く使用されているポリエチレンの様なプレコート層では、耐熱性が不十分であり、より耐熱性の優れたプレコート層を形成する接着用組成物が望まれていた。

本発明者らは、耐熱性や耐溶剤性、特にトルエンやキシレン等の芳香族系有機溶剤に対する耐溶剤性に優れたプレコート層を与える接着用組成物を得ることを目的とし、検討した結果、耐熱性、耐溶剤性に優れたセルロース誘導体に環状エステルからなる柔軟性に富んだグラフト鎖を結合することによって得られるグラフト重合体が上記欠点を改良したプレコート層を与えることを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明は、セルロース誘導体の存在下で、環状エステルを開環反応させて得られるグラフト重合体を含有することを特徴とする接着用組成物を提供するものである。

本発明において、使用されるセルロース誘導

体としては、分子中に水酸基が1～20重量%含有する、セルロース誘導体であれば良く、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硫酸セルロース、硝酸セルロース等のセルロースエステル類もしくはエチルセルロース、ベンジルセルロース等のセルロースエーテル類等が挙げられる。これらのセルロース誘導体のなかでも、工業的に入手し易く、取り扱いの容易であるセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートが特に好ましい。

なお、これらのセルロース誘導体は2種以上用いてもよい。

本発明において使用される環状エステルとしては、公知の方法で開環反応をして重合するものであれば良く、例えばプロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 α 、 α -ビスクロロメチルプロピオラクトン、 α 、 α -ジメチル- β -ブ

ロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -エチル- δ -バレロラクトン、3,4,5-トリメトキシ- δ -バレロラクトン、1,4-ジオキサソラン-2-オン、グリコリド、トリメチレンカルボネート、ネオペンチルカルボネート、エチレンオキサレート、プロピレンオキサレート、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- ϵ -カプロラクトン、 γ -メチル- ϵ -カプロラクトン、4-メチル-7-イソプロピル- ϵ -カプロラクトン、3,3,5-トリメチル- ϵ -カプロラクトン、シス-ジサリリド、トリサリリド等が挙げられる。

これらの環状エステルのうちで、工業的に入手し易く、取り扱い易く、しかもセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートと相溶性の良い ϵ -カプロラクトンを用いるのが有利である。

本発明で使用するセルロース誘導体に環状エステルを開環反応させて得られる重合体(以下

重合体Aと略記する)を得る方法としては例えば、セルロース誘導体の少なくとも1種の存在下で、環状エステルの開環反応に用いられる触媒、例えば有機酸類、無機酸類、有機スズ化合物、有機酸スズ塩類、アルカリ金属、アルカリ金属の有機化合物、アルキルアルミニウム類、チタンの有機化合物、塩化スズ等のハロゲン化合物等の触媒(なお環状エステルの開環反応に用いられる触媒は、成書三枝武夫著「講座重合反応論7.開環重合(III)」P.104～P.128(誘化学同人 1973年発行)にも記載されている。)を用いて、一般に120～230℃の温度で0.1～96時間程度反応させる方法、即ち本出願人が特開昭57-197333で開示した方法によって得ることができる。

上記グラフト重合体は、有機溶剤例えばメチルエチルケトン等のケトン類、ジオキサソラン等の環状エーテル類等の有機溶剤に溶解することによって本発明の接着剤組成物が得られる。この時、上記グラフト重合体とともに、アクリル系

樹脂、スチレン系樹脂あるいは該グラフト重合体以外のセルロース誘導体を、本発明の接着剤組成物の特長、即ち、耐熱性、耐溶剤性が損なわれない範囲内で併用しても良い。また本発明の接着剤組成物に顔料、染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、増粘剤、レベリング剤、ドライヤー、導電剤等を混入することも可能である。

本発明の接着剤組成物はロールコーター、ディップコーター、バーコーターあるいはスプレー塗装機等の一般に使用されている塗工機を用いて、紙、セロハン、アセテートフィルム、アルミ箔、プラスチックフィルム等に塗工することができる。オーバコートは、この接着剤組成物からなるプレコート層の上に設ければ良い。

本発明の接着剤組成物の特長は、プレコート層の塗工後の高温(約140～150℃)での乾燥にも収化することなく耐え得る耐熱性と、さらに上塗りされるオーバコートの溶剤、に対する耐溶剤性を付与したことにある。

本発明の接着剤組成物はオーバコートの乾燥

ラインのスピードアップに伴う耐熱性、オーバーコート^にの溶剤に対する耐溶剤性が要求される様な塗工品の製造用として種々の用途に使用できる。また、その際エンボス加工も可能である。

例えば静電複写紙をつくる場合には紙ベース上に導電剤及びクレーを混入した本発明の接着組成物を塗布乾燥したプレコート層の上に酸化亜鉛とトルエンなどの溶剤を含むビニル系樹脂溶液のバインダーとからなるオーバーコートを塗布乾燥する。また、静電記録紙の場合も同様のプレコート層を設けた後、その上にビニル系樹脂溶液のオーバーコートを塗布乾燥して得られる。またホットメルト粘着剤あるいは接着剤をオーバーコートするためのプレコート層にも適している。

更に、本発明の接着組成物からなるプレコート層の上にシリコン樹脂の溶液などの離型剤を上塗りした剥離紙を得るのに適している。

以上の如く、本発明は、^に耐熱性、耐溶剤性の要求されるプレコート層を形成させるための接着組成

物として極めて有用である。

次に本発明を実施例を挙げて説明する。尚、部数は重量部を示す。

実施例 1

攪拌機、還流冷却器、高下ロートおよび2ℓの四ツロフラスコに乾燥した窒素を流しながら、十分に乾燥したセルロースアセテート（酢化度51%、ダイセル化学工業製）100gとテトラブチルチタネート（ $Ti(OC_4H_9)_4$ ）100ppmを含むε-カプロラクトン150gを仕込み、120℃で均一になるまで攪拌する。次に、160℃で12時間反応を行なった後、70℃まで冷却しメチルエチルケトン600gを加えて攪拌する。かくして固形分29.4%の粘潤なグラフト重合体溶液が得られた。このものを、後記する試験方法で、プレコート層を形成する接着組成物として要求される性能試験を行なった。

その結果を表1に示す。表1の結果より本発明の接着組成物は耐熱性および耐溶剤性

が良好であり、さらにオーバーコート層との密着性も良好で十分実用性があることがわかる。

実施例 2

実施例1で用いたものと同様な四ツロフラスコに乾燥した窒素を流しながら、十分に乾燥したセルロースアセテートブチレート（CAB551-02イーストマンケミカル社製）300gと塩化第一スズ（ $SnCl_2$ ）50ppmを含むε-カプロラクトン200gとを仕込み、120℃に加熱して攪拌する。十分に攪拌して溶解した後160℃で16時間反応を続ける。その後70℃まで冷却し、メチルエチルケトン900gを加えて攪拌する。かくして固形分35.7%の粘潤なグラフト重合体溶液が得られた。このものを後記する試験方法でプレコート層を形成する接着組成物として要求される性能試験を行なった。

その結果を^{表1に示す。}表1の結果より、本発明の接着組成物は耐熱性および耐溶剤性が良好であり、さらにオーバーコート層との密着性も良

好で十分実用性があることがわかる。

表 1

| 性 能 評 価 項 目 | | 実 施 例 | |
|----------------------|---------------------|----------|----------|
| | | 実施例1 | 実施例2 |
| 耐 溶 剤 性 | 浸漬前の光沢 | 67 | 75 |
| | 浸漬後の光沢 | 67 | 74 |
| | 評 価 | 良好 | 良好 |
| 耐 熱 性 | 試験前の光沢 | 67 | 75 |
| | 試験後の光沢 | 67 | 75 |
| | 粘 着 性 評 価 | なし 良好 | なし 良好 |
| 基材との密着性 | 剥 離 | なし | なし |
| | セロハン粘着テープの着色 評 価 | なし 良好 | なし 良好 |
| 上塗りされたオーバーコートへの接 着 性 | 剥 離 | なし | なし |
| | セロハン粘着テープの着色 評 価 | なし 良好 | なし 良好 |
| ピンホール試験 | (a) | 良好 | 良好 |
| | (b) | 良好 | 良好 |

試験方法

実施例1及び実施例2の接着用組成物を上質紙(坪量約75~110g)にパーコートで15g/m²(固形分)塗工し、直ちに120℃で30秒熱風乾燥したものを以下の性能試験の試料(以下試料Aと略称する)に供した。

- (1) 耐溶剤性は試料Aをトルエンに40℃で3分浸漬し、浸漬前後の塗膜の外観、特に光沢を60°鏡面反射率でその差を比較評価した。即ち光沢に全く差のない場合は良好、若干でも光沢に差がある場合は不良とした。
- (2) 耐熱性は試料Aを140℃で3分熱風乾燥機に設置し、光沢及び指触による粘着性の有無を観察し評価した。即ち、光沢の低下がなく且つ指触粘着がない場合は良好、若干でも光沢の低下があり且つ紙触粘着がある場合は不良とした。
- (3) 紙への接着性は試料Aの塗膜にセロハン粘着テープ(巾18mm、長さ50mm)を貼付けて、70℃で24時間熱風乾燥機中に設置しそ

の後取出してセロハン粘着テープを180°の角度で剥離し塗膜の剥離状況及びセロハン粘着テープの着色を肉眼観察し評価した。即ち、塗膜の剥離がなくセロハン粘着テープの着色が試料Aを塗工しない場合に比較して同程度の場合は良好、若干でも塗膜の剥離がありセロハン粘着テープの着色に差がある場合は不良とした。

- (4) 上塗りされたオーバーコートへの接着性は試料Aにシリコン樹脂溶剤溶液をパーコートで付着量0.5~1.5g/m²塗工し熱風乾燥機で約140℃で30秒乾燥したものに(3)の紙への接着性と全く同様の条件でセロハン粘着テープ試験を行ないオーバーコートの剥離状況及びセロハン粘着テープの着色を肉眼観察し評価した。

(5) ビンホール試験

- (a) 染料をトルエン溶剤に溶解したものを試料Aに刷手で塗工し、紙の裏面に染料が浸み抜けるか否かを肉眼観察した。

即ち、染料が浸み抜けない場合は良好、浸み抜ける場合は不良と評価した。

- (b) 試料Aを140℃で3分熱風乾燥した後、直ちに染料をトルエン溶剤に溶解したものをハケで塗工し(a)と同様に観察し評価した。